

PAT-NO: JP404189866A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04189866 A

TITLE: POLYAMIC ACID SOLUTION COMPOSITION AND PRODUCTION  
THEREOF

PUBN-DATE: July 8, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AOKI, MASABUMI

SATO, YUZO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NISSAN CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02318870

APPL-DATE: November 22, 1990

INT-CL (IPC): C08L079/08, C08L079/08 , C08L083/04

US-CL-CURRENT: 524/588

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a **polyamic acid** composition providing a polyimide-based polymer having high light transmittance and free from aggregated substance by blending a solution of an **organosilsesquioxane** modified with an amine-based silane coupling agent with a solution of **polyamic acid**.

CONSTITUTION: (A) A solution of an **organosilsesquioxane** modified with an amine-based silane coupling agent obtained by adding A<SB>2</SB>: an amine-based silane coupling agent shown by formula II (R<SP>1</SP> is H or phenyl; R<SP>2</SP> is propylene, butylene, phenylene, etc.; R<SP>3</SP> is methyl, methoxy or ethoxy; R<SP>4</SP> is methyl or ethyl) to A<SB>1</SB>: a solution of an **organosilsesquioxane** obtained by hydrolyzing an organotrialkoxysilane shown by formula I (R<SP>5</SP> is phenyl, methyl or ethyl; R<SP>6</SP> is methyl, ethyl or isopropyl) in an organic solvent is blended with (B) a solution of **polyamic acid** and uniformly dispersed to give a **polyamic acid** solution composition having high light transmittance.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-189866

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 79/08  
83/04

識別記号

LRD A  
LRC B  
LRY

庁内整理番号

8830-4J  
8830-4J  
6939-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)7月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリアミド酸溶液組成物及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-318870

⑯ 出 願 平2(1990)11月22日

⑰ 発 明 者 青 木 正 文 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 佐 藤 裕 三 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 出 願 人 日産化学工業株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

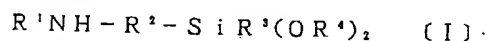
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアミド酸溶液組成物及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

### (1) 一般式(I)



(式中、 $R^1$ は水素、フェニル基より選ばれる1種であり、 $R^2$ はプロピレン基、ブチレン基、フェニレン基、 $-C_2H_4-NH-C_6H_4-$ 、 $-C_2H_4-NH-CH_2-C_6H_4-C_2H_4-$ より選ばれる1種であり、 $R^3$ はメチル基、メトキシ基、エトキシ基より選ばれる1種であり、 $R^4$ はメチル基、エチル基より選ばれる1種を表す)

で表されるアミン系シランカップリング剤と、一般式(II)



(式中、 $R^5$ はフェニル基、メチル基、エチル基から選ばれる1種であり、 $R^6$ はメチル基、エチル基、イソプロピル基より選ばれる1種を表す)で表される化合物との加水分解・縮合反応により

得られるアミン系シランカップリング剤変性オルガノシルセスキオキサンを、ポリアミド酸溶液に添加して得られる光透過率の高いポリイミド系重合体を与えるポリアミド酸溶液組成物。

(2) アミン系シランカップリング剤をオルガノシルセスキオキサン溶液に添加して得られたアミン系シランカップリング剤変性オルガノシルセスキオキサン溶液に、ポリアミド酸溶液を添加することを特徴とする請求項第1項記載のポリアミド酸溶液組成物の製造方法。

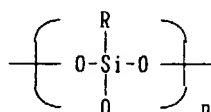
## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なポリアミド酸溶液組成物及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは光透過率の高いポリイミド重合体を与える、アミン系シランカップリング剤変性オルガノシルセスキオキサンを均一に分散させた光透過率の高いポリアミド酸溶液組成物およびその製造方法に関するものである。

ポリアミド酸溶液は、ポリイミド系重合体の前

駆体であり、該重合体は広範な温度領域において機械的特性に優れており、しかも電気的特性・耐薬品性も良好であることから電気・電子部品、自動車部品、衛生・食品機器部品、医療機器部品等に用いられている。オルガノシルセスキオキサンはオルガノトリアルコキシシランまたはオルガノトリクロロシランの加水分解・縮合によって、一般式



で表される、はしご状 (ladder-like) 又はかご状 (cage-like) の6量体、8量体、10量体などの混合物として得られ (M. Sprung, J. Polym. Sci., 28, 17 (1958); A. J. BARRY, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4248 (1955); J. F. Brown, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 87, 4313 (1965))、耐熱性の高いはしご状ボ

リオルガノシルセスキオキサンの前駆体であることが知られている。

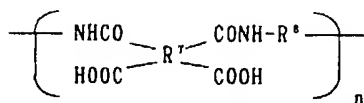
このオルガノシルセスキオキサンは、ポリアミド酸溶液に対する分散性が低く、オルガノシルセスキオキサン溶液をポリアミド酸に添加し、激しく混合しても均一に分散しない。

本発明者は、このオルガノシルセスキオキサンをポリアミド酸溶液に均一に分散させ、光透過率の高いポリイミド系重合体を与える透明なポリアミド酸溶液組成物を得ることを目的に鋭意検討を重ねた結果本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

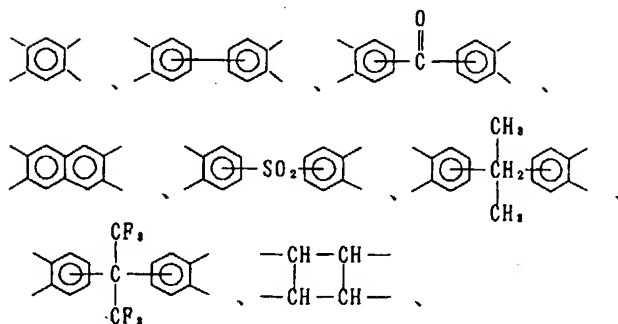
即ち、本発明はポリアミド酸、オルガノシルセスキオキサン、アミン系シランカップリング剤よりなり、アミン系シランカップリング変性オルガノシルセスキオキサンを均一に分散してなる新規なポリアミド酸溶液組成物およびその製造方法に関するものである。

本発明においてポリアミド酸は、一般式



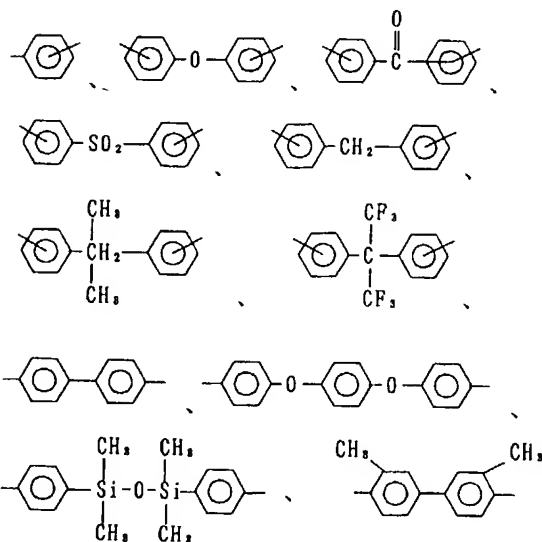
(但し、式中R<sup>1</sup>は4価の有機基、R<sup>2</sup>は2価の有機基である。)

で表される構造単位を有するポリアミド酸であり、R<sup>1</sup>の好ましい具体例としては



等が挙げられる。

又、R<sup>2</sup>の好ましい具体例としては、

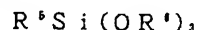


等が挙げられるがR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>ともにこれらに限定されるものではない。

上記構造単位を有するポリアミド酸は、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が上記例のうち、それぞれただ1種から構成されていてもよいし、2種以上から構成される共重合体であってもよい。又、本発明におけるポリアミド酸は、ジメチルアセトアミド、ジメチルホ

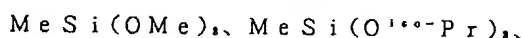
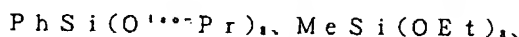
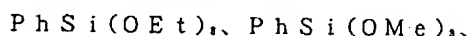
ルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒の溶液として適用される。

本発明における、オルガノシルセスキオキサンは、一般式



(但し、式中 $R^5$ 、 $R^4$ は1価有機基である。)で表されるオルガノトリアルコキシシランの加水分解縮合物である。

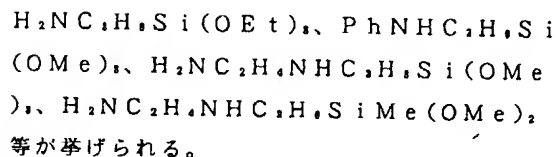
好ましい具体例としては



などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

又、 $R^5$ は上記例のただ1種から構成されてもよいし、2種以上から構成される共加水分解縮合物であってもよい。

オルガノシルセスキオキサンは、上記オルガノトリアルコキシシランを有機溶媒中で加水分解し



上記アミン系シランカップリング剤は、少なくとも1種以上を使用し、オルガノシルセスキオキサン100重量部に対して0.5～30重量部、好ましくは1～15重量部となるように配合される。

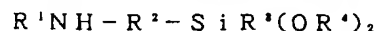
本発明におけるポリアミド酸溶液組成物の製造方法において、ポリアミド酸溶液に、オルガノシルセスキオキサン溶液を添加した後、アミン系シランカップリング剤を添加して得るポリアミド酸溶液組成物の製造方法では、ポリアミド酸溶液組成物の光透過率は損なわれないが、それより得られるポリイミド系重合体の透明性は低いものである。又、ポリアミド酸溶液にアミン系シランカップリング剤を添加した後、オルガノシルセスキオキサンを添加しても凝集物の生成が多く、目的とする光透過率の高いポリアミド酸溶液組成物は得られない。

て得られた溶液として使用される。

使用される有機溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が好ましい。又、オルガノシルセスキオキサン溶液の固形分濃度は、10～30wt%が好ましい。

オルガノシルセスキオキサンの使用量は、ポリアミド酸溶液組成物の使用する用途、適用する形態によって異なるが、ポリアミド酸成分100重量部に対して1～100重量部となる量を使用するのが望ましく、特に10～50重量部となる量を使用することが好ましい。

本発明における、第3の必須成分であるアミン系シランカップリング剤は、一般式



(但し、式中 $R^1$ はH、Phより選ばれ、 $R^2$ は $-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-$ 、 $-C_{11}H_{22}-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_2H_4NHC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4NHCH_2C_6H_4C_2H_4-$ より選ばれ、 $R^3$ はMe、 $OR^4$ より選ばれ、 $R^4$ はMe、Etより選ばれる。)

で表されるものである。好ましい具体例としては

即ち、本発明におけるポリアミド酸溶液組成物は、予めオルガノシルセスキオキサン溶液にアミン系シランカップリング剤を添加して得たアミン系シランカップリング剤変性オルガノシルセスキオキサン溶液を、ポリアミド酸溶液に添加して均一に分散して製造するものである。

(発明の効果)

本発明のポリアミド酸溶液組成物は、ポリアミド酸、アミン系シランカップリング剤変性オルガノシルセスキオキサンを均一に分散してなる光透過率の高いポリイミド系重合体を与える光透過率の高いポリアミド酸溶液組成物である。

本発明のポリアミド酸溶液組成物は、公知の方法により、凝集物のない光透過率の高いポリイミド系重合体フィルムおよびポリイミド系重合体コーティング皮膜とすることができる。

次に、実施例と比較例により本発明の実施態様を説明する。

(実施例)

調製例 1 (ポリアミド酸溶液の調製)

攪拌機、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を付けた反応器に第1表に示すジアミンを仕込み、ポリアミド酸の固形分濃度が15重量%となるようにN-メチル-2-ピロリドンを加え均一に溶解するまで攪拌した。次いで、この溶液にピロメリット酸二無水物を溶解させた後、室温にて約5時間反応させてポリアミド酸溶液を得た。

調製例 2 (フェニルシルセスキオキサン溶液の調製)

反応容器中に、N-メチル-2-ピロリドン464g、蒸留水54.4g、アンモニア水(28%)27.2mlを仕込み、充分に攪拌する。フェニルトリエトキシシラン96gとエタノール540gよりなる溶液を、上記溶液中に、攪拌下に添加し、室温で15時間反応させる。反応終了後、減圧蒸留によりアンモニア、水、エタノールを留去し、透明なフェニルシルセスキオキサンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を得た。この溶液は固形分(フェニルシルセスキオキサン)を10.0重量%、水分を0.1重量%含むものであった。

させ、冷却した後形成されたフィルムをガラス板上から剝離し、ポリイミド-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン変性フェニルシルセスキオキサンよりなる厚さ25μのフィルムを得た。

得られたフィルムについて、光の透過率及び他の物性を常法に従って測定した結果を第1表に示した。

実施例 2~4

実施例1のγ-アミノプロピルトリエトキシシランを第1表に示す他のアミン系シランカップリング剤に変えた他は、実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液組成物を調製し、実施例1の方法によりポリイミド系フィルムを得た。

これらの結果を第1表に示した。

比較例 1

調製例1のポリアミド酸溶液100重量部に調製例2のフェニルシルセスキオキサン溶液40重量部を添加しポリアミド酸溶液組成物を調製した後、実施例1の方法によりポリイミド系フィルムを得た。

実施例 1

調製例2で得られたフェニルシルセスキオキサン溶液100g(固形分10g)に、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン1.1gを攪拌下に添加し、室温で12時間反応させた後、50~60℃で3時間反応させ、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン変性フェニルシルセスキオキサン溶液を得た。

調製例1で得られたポリアミド酸溶液に、ポリアミド酸溶液中の固形分100重量部に対して上記γ-アミノプロピルトリエトキシシラン変性フェニルシルセスキオキサンを40重量部添加して、ポリアミド酸溶液組成物を調製した。

このようにして調製したポリアミド酸溶液組成物の600nmの光の透過率を第1表に示す。

又、このポリアミド酸溶液組成物をガラス板上にアプリケーターを用いて均一に塗布し、80℃にて60分間、次いで110℃、130℃、150℃、175℃、200℃、250℃、300℃、350℃にて30分間保持して乾燥・イミド化

比較例 2

調製例1のポリアミド酸溶液100重量部に調製例2のフェニルシルセスキオキサン溶液36重量部を添加し、次いでγ-アミノプロピルトリエトキシシランを4重量部添加して、ポリアミド酸溶液組成物を調製した後、実施例1の方法によりポリイミド系フィルムを得た。

比較例 3

調製例1のポリアミド酸溶液100重量部にγ-アミノプロピルトリエトキシシランを4重量部添加し、次いで調製例2のフェニルシルセスキオキサン溶液を添加してポリアミド酸溶液組成物調製した後、実施例1の方法によりポリイミド系フィルムを得た。

比較例 4

調製例1のポリアミド酸溶液のみを用いてフィルムを得た。

比較例 5

実施例1のγ-アミノプロピルトリエトキシシランをγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシ

ランに代えた他は、実施例1と同様に操作してポリイミド系フィルムを得た。

上記比較例の結果を第1表に示した。

(以下、余白)

第1表

		ジアミン <sup>1)</sup> (使用量、 モル)	テトラカルボン酸 二無水物 <sup>2)</sup> (使用量、モル)	アミン系シランカップ リング剤の種類 <sup>3)</sup>	アミン系シランカップリング 剤処理フェニルシルセスキオ キサン (ポリアミド酸100 重量部に対する添加量、 重量部)	光の透過率		フィルム特性		
						ポリアミド酸 溶液組成物 (%)	ポリイミド系 重合体フィルム (%)	引張り強度 (Kg/mm <sup>2</sup> )	引張り伸び率 (%)	引張り弾性率 (Kg/mm <sup>2</sup> )
実 施 例	1	DADE (1)	PMDA (0.99)	A	40	72	72	13	41	430
	2	"	"	B	"	70	70	12	50	420
	3	"	"	C	"	73	73	14	45	450
	4	"	"	D	"	70	70	13	40	440
比 較 例	1	DADE (1)	PMDA (0.99)	—	40 <sup>4)</sup>	25	5	11	30	370
	2	"	"	A	" <sup>5)</sup>	60	4	10	30	380
	3	"	"	A	" <sup>5)</sup>	凝集物生成	—	—	—	—
	4	"	"	—	—	73	67	13	61	380
	5	"	"	E	40	72	18	10	30	370

<sup>1)</sup> DADE: 4, 4-ジアミノジフェニルエーテル

<sup>2)</sup> PMDA: ピロメリット酸二無水物

<sup>3)</sup> A : γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

B : N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

C : N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

D : N-β (アミノエチル) γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

E : γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

<sup>4)</sup> フェニルシルセスキオキサンのみ

<sup>5)</sup> γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 4重量部

フェニルシルセスキオキサン 36重量部